

FILM ROLL OF HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM ROLL

Patent number: JP2003165157
Publication date: 2003-06-10
Inventor: HAYAKAWA SATOSHI; TAHODA TADASHI;
TAKEGAWA YOSHIKI; ITO KATSUYA; YONEDA
SHIGERU; NOSE KATSUHIKO
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- **international:** **B29C61/06; C08J5/18; B29C61/06; C08J5/18;** (IPC1-7):
B29C61/06; B29K67/00; B29K105/02; B29L7/00
- **european:**
Application number: JP20020269725 20020917
Priority number(s): JP20020269725 20020917; JP20010283833 20010918

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP2003165157**

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the cutting characteristics and blocking resistance properties of a film roll.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-165157
(P2003-165157A)

(43) 公開日 平成15年6月10日 (2003.6.10)

(51) Int.Cl.
B 29 C 61/06
// B 29 K 67:00
105:02
B 29 L 7:00

識別記号

F I
B 29 C 61/06
B 29 K 67:00
105:02
B 29 L 7:00

テ-マコト* (参考)
4 F 2 1 0

審査請求 有 請求項の数9 ○L (全22頁)

(21) 出願番号 特願2002-269725 (P2002-269725)
(22) 出願日 平成14年9月17日 (2002.9.17)
(31) 優先権主張番号 特願2001-283833 (P2001-283833)
(32) 優先日 平成13年9月18日 (2001.9.18)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(72) 発明者 早川 聰
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内
(72) 発明者 多保田 規
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内
(74) 代理人 100067828
弁理士 小谷 悅司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルムロール

(57) 【要約】

【課題】 フィルムロールの裁断性及び耐ブロッキング特性を高める。

【解決手段】 熱収縮性フィルムロールは、フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域において、約100m毎に試料切り出し部を設けたとき、下記要件(1)、(2)及び(3)を満足している。

(1) 前記各試料切り出し部から切り出された各試料について温度85℃の最大収縮方向の熱収縮率を測定したとき、全ての試料について20%以上である。

(2) 前記各試料切り出し部から切り出された試料についてガラス転移温度を測定したとき、各試料のガラス転移温度が、全試料のガラス転移温度の平均値の±4℃以内である。

(3) 前記各試料切り出し部から切り出された試料について3次元表面粗さSRzを測定したとき、全試料の3次元表面粗さSRzが0.6~1.5μmの範囲内である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性フィルムロールは、フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部とし、上記第2端部の内側2m以内のところに1番目の試料切り出し部を、また上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設けたとき、下記要件(1)、(2)及び(3)を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(1) 前記各試料切り出し部から切り出された10cm×10cmの正方形状の各試料について、それぞれ85℃の温水中に10秒間浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒間浸漬して引き上げたとき、全ての試料について最大収縮方向の熱収縮率が20%以上である

(2) 前記各試料切り出し部から切り出された試料についてガラス転移温度を測定したとき、各試料のガラス転移温度が、全試料のガラス転移温度の平均値の±4℃以内である

(3) 前記各試料切り出し部から切り出された試料について3次元表面粗さSRzを測定したとき、全試料の3次元表面粗さSRzが0.6~1.5μmの範囲内である

【請求項2】 さらに下記要件(4)を満足することを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(4) 前記各試料切り出し部から切り出された試料について3次元表面粗さSΔaを測定したとき、全試料の3次元表面粗さSΔaが0.008~0.04の範囲内である

【請求項3】 前記熱収縮性フィルムは、平均粒径が0.01~3μmの滑材を、0.02~0.5質量%の範囲で含有するものである請求項1又は2に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

【請求項4】 前記熱収縮性フィルムは、ガラス転移温度が異なる複数種の原料チップを混合した後、製膜及び延伸することによって得られるものであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

【請求項5】 前記フィルムが実質的に非晶性である請求項1~4のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

【請求項6】 前記フィルムロールを構成するフィルムは、その結晶化温度が100℃以上を示す実質的に結晶性のフィルムであり、さらに下記要件(5)を満足することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(5) 前記各切り出し部から切り出された試料について

結晶化温度を測定したとき、各試料の結晶化温度が、全試料の結晶化温度の平均値の±5℃以内である

【請求項7】 前記フィルムロールを構成するフィルムは、その融解温度が180~230℃を示す実質的に結晶性のフィルムであり、

さらに下記要件(6)を満足することを特徴とする請求項1~4又は6のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(6) 前記各切り出し部から切り出された試料について融解温度を測定したとき、各試料の融解温度が、全試料の融解温度の平均値の±5℃以内である

【請求項8】 幅200mm以上、長さ300m以上のフィルムを巻き取ったものである請求項1~6のいずれかに記載の熱収縮フィルムロール。

【請求項9】 使用量の最も多いポリマーと、このポリマーとは組成の異なる他のポリマー1種以上を混合して溶融押出しする工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造する方法であって、

使用される各ポリマーの原料チップの形状を、長径および短径を有する楕円断面を有する楕円柱状とし、使用量の最も多いポリマー以外のポリマーの原料チップを、使用量の最も多いポリマーの原料チップの平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)に対し、それぞれ±20%以内の範囲に含まれる平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)のものとしておき、

さらに少なくとも1つの原料チップに粒径0.01~4μmの滑材を入れ、該原料チップを混合することによって得られる前記フィルムロール中の滑材の量を0.02~0.5質量%の範囲に制御することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はラベル用途に好適な熱収縮性フィルムを巻き取ったフィルムロールに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 热収縮性フィルムは、加熱によって収縮する性質を利用して、収縮包装、収縮ラベル、キャップシールなどの用途に広く用いられている。なかでも、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリエチレン系フィルムなどは、ポリエチレンテレフタート(PET)容器、ポリエチレン容器、ガラス容器などの各種容器において、ラベルやキャップシールあるいは集積包装の目的で使用されている(例えば、特許文献1参照)。

【0003】 前記熱収縮性フィルムは、延伸によって熱収縮性を与えた後、一旦巻き取ってロールの形態で運搬や保管することが多い。そしてラベル用途に使用する際には、前記ロールからフィルムを引き出し、図柄などを

印刷した後、適切な大きさにスリット（裁断）し、この裁断フィルムの両側部を重ね合わせてシール（溶剤接着、ヒートシールなど）することによりチューブ状に加工している。このチューブは、さらに裁断（横断）することにより、容器に装着可能な形態（筒状ラベル、袋状ラベルなどの開口部を有する形状）に加工することができる。より詳細には、前記チューブを横断することによって筒状ラベルを製造でき、この筒状ラベルの一方の開口部をシールすることによって袋状ラベルを製造できる。しかし従来の熱収縮性フィルムでは、チューブを裁断する際に、裁断部（開口部）が熱融着してしまい、容器に装着することができなくなる場合がある。また裁断性が低く、カットミスが生じる場合もある。そのため前記不具合を改善し、歩留まりを高くすることが望まれている。

【0004】また前記ラベル（筒状ラベル、袋状ラベル）は、容器に装着した後、ベルトコンベアなどに乗せて加熱用トンネル（スチームを吹きつけて熱収縮させる方式のスチームトンネル、熱風を吹きつけて熱収縮させる方式の熱風トンネルなど）を通過させ、熱収縮させることにより容器に密着させている。しかし従来の熱収縮性フィルムでは、熱収縮不足、収縮斑などの外観不良が発生してしまい、歩留まりが低下する場合がある。

【0005】さらにラベルを密着させた容器（ラベル化容器）は、高温のままで梱包（箱詰め等）することが多い。しかし、近年、容器の側面全体にラベルを密着させる場合がある（フルラベル）。このようなフルラベル化容器において、高温のままで梱包すると、梱包した容器間でラベルが互いに接着（ブロッキング）してしまい、歩留まりが低下する場合がある。

【0006】なお上記熱収縮性フィルムは、通常、複数種の原料チップを混合した後、製膜及び延伸することによって製造されている。複数種の原料チップを混合するのは、チップの配合比を調整することによって、ラベルの用途に応じてフィルムの物性を簡単に調製できるためである。

【0007】

【特許文献1】特開平7-138388号公報（段落001～0005）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、チューブ化した後、裁断することによって熱収縮性ラベルを製造するときの裁断性に優れているだけでなく、フルラベルを製造して容器に熱収縮させ、このフルラベル化容器を高温のままで梱包したときの耐ブロッキング性にも優れる熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題

を解決するために鋭意研究を重ねた結果、裁断性や耐ブロッキング性を低下させている原因是、その熱的特性（ガラス転移温度、結晶化温度、融解温度など）が安定していない点にあることを突き止めた。特に、複数種の原料チップから製造されたフィルムロールでは、フィルムの流れ方向に熱的特性が大きく変動しやすいことを突き止めた。

【0010】例えば、フィルムの流れ方向にガラス転移温度が大きく変動した場合、得られたチューブにおいても長手方向にガラス転移温度が大きく変動する。一方、チューブを裁断してラベルを製造する時には、裁断機の運転を継続するにつれて裁断機が熱をもってくる。そして前記裁断性の低下は、ガラス転移温度が高い部分を裁断する場合に頻発することを突き止めた。また前記チューブ裁断時の熱融着は、ガラス転移温度の低い部分を裁断する際に頻発することを突き止めた。さらにガラス転移温度の低い部分を裁断しても、熱融着が発生することなくラベルを製造できる場合があるものの、このラベルを容器を被覆して熱収縮させると、製品梱包時にラベル同士が接着してしまうことを突き止めた。

【0011】またフィルムの流れ方向に結晶化温度や融解温度が大きく変動した場合にも、前記裁断時のトラブル（熱融着、カットミス）及びブロッキングをさらに頻発させることも突き止めた。

【0012】従って、フィルムロールの熱的特性のうち、少なくとも前記ガラス転移温度を安定化すれば（好ましくはガラス転移温度、結晶化温度、及び融解温度の全てを安定化すれば）、裁断性や耐ブロッキング性を著しく向上できることを見出した。

【0013】ところが近年のフルラベル化の要求に対応するためには、前記ガラス転移温度の安定化だけでは不十分である。すなわち実際の製造ラインにおいては、熱収縮によって製造したフルラベル化容器は、生産性を高めるため、まだ熱いうちに梱包されている。そしてこのような過酷な条件下では、ガラス転移温度を安定化してもブロッキングが発生する場合がある。そこでさらに研究を進めたところ、フィルム表面の3次元表面粗さ S_{Rz} を制御すると、フルラベル化容器であってもブロッキングの発生を抑制できることを見出し、本発明を完成了。

【0014】すなわち本発明に係る熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取つてなるフィルムロールであって、フィルムの長手方向にフィルム物性が安定している定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部とし、上記第2端部の内側2m以内のところに1番目の試料切り出し部を、また上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設けたとき、下記要件（1）、（2）及び

(3) を満足する点に要旨を有するものである。

【0015】(1) 前記各試料切り出し部から切り出された $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の正方形の各試料について、それぞれ 85°C の温水中に 10 秒間浸漬して引き上げ、次いで 25°C の水中に 10 秒間浸漬して引き上げたとき、全ての試料について最大収縮方向の熱収縮率が 20% 以上である。

(2) 前記各試料切り出し部から切り出された試料についてガラス転移温度を測定したとき、各試料のガラス転移温度が、全試料のガラス転移温度の平均値の $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 以内である。

(3) 前記各試料切り出し部から切り出された試料について 3 次元表面粗さ SRz を測定したとき、全試料の 3 次元表面粗さ SRz が $0.6 \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内である。

前記フィルムロールは、さらに下記要件(4)を満足することが望ましい。

【0016】(4) 前記各試料切り出し部から切り出された試料について 3 次元表面粗さ $S\Delta a$ を測定したとき、全試料の 3 次元表面粗さ $S\Delta a$ が $0.008 \sim 0.04$ の範囲内である。

前記熱収縮性フィルムロールは、通常、平均粒径が $0.01 \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の滑材を、 $0.02 \sim 0.5$ 質量%の範囲で含有している。また前記熱収縮性フィルムは、通常、ガラス転移温度が異なる複数種の原料チップを混合した後、製膜及び延伸することによって得られるものである。

【0017】前記フィルムロールは、実質的に非晶性であるのが望ましい。また結晶性の場合には、その結晶化温度が 100°C 以上であって、さらに下記要件(5)を満足するのが望ましい。

【0018】(5) 前記各切り出し部から切り出された試料について結晶化温度を測定したとき、各試料の結晶化温度が、全試料の結晶化温度の平均値の $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内である結晶性フィルムロールは、その融解温度が $180 \sim 230^{\circ}\text{C}$ を示し、さらに下記要件(6)を満足することが特に望ましい。

【0019】(6) 前記各切り出し部から切り出された試料について融解温度を測定したとき、各試料の融解温度が、全試料の融解温度の平均値の $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内である。本発明のフィルムロールは、例えば、幅 200 mm 以上、長さ 300 m 以上のフィルムを巻き取ったものである。

本発明には、使用量の最も多いポリマーと、このポリマーとは組成の異なる他のポリマー 1 種以上を混合して溶融押出しする工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造する方法であって、使用される各ポリマーの原料チップの形状を、長径および短径を有する橢円断面を有する橢円柱状とし、使用量の最も多いポリマー以外のポリマーの原料チップを、使用量の最も多いポリ

マーの原料チップの平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)に対し、それぞれ $\pm 20\%$ 以内の範囲に含まれる平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)のものとしておき、さらに少なくとも 1 つの原料チップに粒径 $0.01 \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ の滑材を入れ、該原料チップを混合することによって得られる前記フィルムロール中の滑材の量を $0.02 \sim 0.5$ 質量%の範囲に制御することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法も含まれる。

【0020】なお本明細書において、用語「未延伸フィルム」には、フィルム送りの為に必要な張力が作用したフィルムも含まれる。

【0021】

【発明の実施の形態】【熱収縮性ポリエステル系フィルムロール】本発明の対象となるのは、ポリエステル系の熱収縮性フィルムロールである。低温から高温までの幅広い温度域において良好な熱収縮特性を示し、収縮斑、シワ、歪みの少ない優れた収縮仕上がり外観を得られるためである。また、美麗な光沢感や透明性にも優れている。

【0022】そして本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻回したものであり、該フィルムの長さ方向(流れ方向)にフィルム物性が安定している定常領域において、ガラス転移温度、及び 3 次元表面粗さ SRz がさらに著しく安定している。これらを著しく安定させることにより、裁断性及び耐ブロッキング特性を向上できる。以下、これらの点について詳細に説明する。

【0023】まず「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域」の意味について説明する。

「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域」とは、フィルム製造時に製膜工程や延伸工程が安定して行われてフィルム物性がほぼ均一となる領域である。本発明では、製膜工程や延伸工程が安定した定常状態で運転されているときに得られるフィルムロール

(長尺フィルム)において、ガラス転移温度、及び 3 次元表面粗さ SRz を高度に均一化することを技術思想としている。実操業上は、フィルム製造中に、フィルム物性が原料供給方法や製膜条件によって変動することがあるが、本発明では、製膜工程や延伸工程が不安定なときに行なわれたフィルムにまで均一化を要求するものではない。すなわち「定常領域」においてのみ、ガラス転移温度及び 3 次元表面粗さ SRz が高度に均一化されていればよい。

【0024】<ガラス転移温度>すなわち本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、定常領域において、ガラス転移温度(T_g)がフィルムの流れ方向に高いレベルで均一化されている。ガラス転移温度が均一化されていると、一本のフィルムロールをスリットしてチ

ューブを形成し、このチューブを截断して複数の同一のラベル（筒状ラベル、袋状ラベルなど）を製造する場合に、チューブの長手方向にガラス転移温度を均一化できる。そのためガラス転移温度が低い場合に生じる截断部（すなわちラベルの開口部）の熱融着を防止でき、ラベルの開口不良を防止できると共に、ガラス転移温度が高い場合に生じるカットミスも防止でき、歩留まりを高めることができる。

【0025】定常領域におけるガラス転移温度の均一性は、前記定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部とし、上記第2端部の内側2m以内のところに1番目の試料切り出し部を設け、上記第1端部の内側2m以内のところに最終の切り出し部を設けると共に、1番目の切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設けたとき、各箇所から切り出された試料のガラス転移温度を測定することによって評価できる（なお、「約100m毎」というのは、100m±1m程度のところで試料を切り出しても構わないという意味である。）。上記サンプリング方法をより詳細に説明する。例えば、フィルム物性がフィルム全長に亘って安定している長さ498mの熱収縮性フィルムがロールに巻回されている場合、フィルムの巻き終わりから2m以内までの間で、最初の試料①を切り取る。続いて、切り取った部分から約100m離れたところで、2番目の試料②を切り取る。同様にして、約200m目で3番目の試料③を、約300m目で4番目の試料④を、約400m目で5番目の試料⑤を切り取る。ここで、残りは100mよりも短くなるため、6番目（最終）の試料⑥はフィルムの巻き始めから2m以内のいずれかの部分を切り取る。

【0026】本発明のフィルムロールでは、全試料のガラス転移温度の平均値を算出したとき、各箇所の試料のガラス転移温度が、例えば、前記平均値の±4℃以内（好ましくは±3℃以内、さらに好ましくは±2℃以内）になるように均一化されている。すなわち、上記切り出し部から切り出した各試料のガラス転移温度T_n（℃）と全試料の平均ガラス転移温度T_{av}（℃）との差の絶対値（|T_n-T_{av}|）が、例えば、4℃以下（好ましくは3℃以下、さらに好ましくは2℃以下）になるように均一化されている。換言すれば、T_nの最大値（T_{max}）とT_{av}との差、及びT_nの最小値（T_{min}）とT_{av}との差のいずれもが±4℃以内（好ましくは±3℃以内、さらに好ましくは±2℃以内）であれば、前記要件を満足する。

【0027】なおガラス転移温度（T_g）は、フィルムから切出した試料10±1mgを温度300℃で2分間加熱し、直ちに液体窒素に入れて急冷した後、温度-40℃から300℃まで速度20℃/分で昇温し、示差走査熱量測定装置（DSC）で熱流速曲線（DSC曲線）を求ることにより測定できる。ガラス転移温度（T_g）は、前記熱流速曲線における吸熱開始カーブの前後に引いた接線の交点を意味する。

【0028】また前記定常領域（定常運転領域）の数は、通常、一本のフィルムロール当たり1カ所（フィルムロール全体に亘って1カ所）である。ただし製造状況によっては複数箇所に存在するような場合もあり得るので、この場合は、定常領域のみからサンプリングする。前記定常領域は、例えば、フィルムの最大収縮方向の最大熱収縮応力値を測定することによって確認できる。すなわち、最大熱収縮応力値が3MPa程度以内の幅（複数のサンプルの最大熱収縮応力値の最大値と最小値との差が3MPa程度以内）となっているところを定常領域であると見ればよい。

【0029】ここで、最大熱収縮応力値は次のように測定する。

（1）最大収縮方向の長さが200mm、幅20mmの試料を用意する

（2）熱風式加熱炉を備えた引張試験機（例えば、東洋精機製「テンション」）の加熱炉内を90℃に加熱する

（3）送風を止め、加熱炉内に試料をセットする。チャック間距離は100mm（一定）とする

（4）加熱炉の扉を速やかに閉めて、加熱炉の奥および左右の吹き出し口から送風（90℃、吹き出し速度5m/s）を再開し、熱収縮応力を検出・測定する。

（5）チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値（MPa）とする

<3次元表面粗さSRz>また本発明の熱収縮性ポリエスチル系フィルムロールは、定常領域において、3次元表面粗さ（3次元十点平均粗さ）SRzが所定の範囲内に制御されている。3次元表面粗さSRzが小さすぎると、フィルムロールからフルラベルを製造して容器に熱収縮させ、このフルラベル化容器を高温のままで梱包したときの耐プロッキング性が低下する。一方、3次元表面粗さSRzが大きすぎると、透明性が低下するだけでなく、フィルムロールからフィルム等を引きだして走行させるときに、耐削れ特性が低下し、白粉が発生するため、印刷抜けの原因となる。

【0030】本発明の熱収縮性ポリエスチル系フィルムロールでは、前記と同様にして定常領域から約100m毎に切り出した試料について3次元表面粗さSRzを測定したとき、全試料の3次元表面粗さSRzが0.6μm以上（好ましくは0.65μm以上、さらに好ましくは0.7μm以上）、1.5μm以下（好ましくは1.3μm以下、さらに好ましくは1μm以下）である。

【0031】なお前記3次元表面粗さSRzとは、フィルムロールの幅方向に2μm間隔で設定した150カ所の各ポイントについて、フィルムの流れ方向に十点平均粗さRzを測定し、該測定結果を平均したものという。

【0032】<最大収縮方向の熱収縮率>なお本発明のフィルムロールは、所定の熱収縮性も有している。この

熱収縮性は熱収縮率によって評価することができ、本発明のフィルムロールの場合、このロールを形成するフィルムから $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の正方形に切り出した試料を 85°C の温水中に10秒浸漬して引き上げ、直ちに 25°C の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が20%以上である必要がある。フィルムの熱収縮率が20%未満であると、容器等に被覆収縮させたときにフィルムの熱収縮量が不足して、外観不良が発生する。より好ましい熱収縮率は30%以上、さらに好ましくは40%以上である。熱収縮率の上限値は80%（特に75%）が好ましい。

【0033】なお前記「最大収縮方向」とは、試料の最も多く収縮した方向を意味し、最大収縮方向の熱収縮率は、正方形の試料の縦方向または横方向（または斜め方向）の収縮率で決められる。すなわち最大収縮方向の熱収縮率（%）は、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の試料を温度 $85^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の温水中に無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させ、つづいて温度 $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の水中に無荷重状態で10秒間浸漬した後、フィルムの縦および横方向（並びに斜め方向）の長さを測定することにより、下記式に従って求めることができる。

【0034】熱収縮率 = $100 \times (収縮前の長さ - 収縮後の長さ) \div (収縮前の長さ)$

また正方形の切り取り方向は、便宜上、フィルムの長手方向に沿う辺と、長手方向と直交する方向に沿う辺を有するように切り取る（斜めには切り取らない）こととする。

【0035】ところで上述の定常領域以外の部分においても、フィルムの製造工程が極端に不安定にならない限り、最大収縮方向の熱収縮率が前記所定の範囲内に入っている。しかし、本発明は定常領域において前記ガラス転移温度及び3次元表面粗さ SR_z を均一化することによって定常領域におけるフィルムの裁断性及び耐ブロッキング特性を向上することを目的としている。そのため少なくとも当該定常領域において最大収縮方向の熱収縮率が所定の範囲に入っていれば十分である。

【0036】そこで本発明では、前記定常領域において上述の切り出し部から切り出された $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の正方形の各試料に基づいて最大収縮方向の熱収縮率を測定することとし、該熱収縮率が全ての試料において上記所定値になつていればよいものとした。

【0037】<3次元表面粗さ $S\Delta a$ >本発明では、定常領域において、3次元表面粗さ（3次元平均傾斜） $S\Delta a$ も所定の範囲内に制御されているのが望ましい。3次元表面粗さ $S\Delta a$ が小さすぎると、フィルムの走行性が低下し、走行時にフィルム表面に傷がつく虞がある。

一方、3次元表面粗さ $S\Delta a$ が大きすぎると、耐削れ特性が悪化し、フィルム走行時に白粉が発生して印刷抜けの原因となる。

【0038】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルム

ロールでは、前記と同様にして定常領域から約 100 m 毎に切り出した試料について3次元表面粗さ $S\Delta a$ を測定したとき、全試料の3次元表面粗さ $S\Delta a$ が 0.008 以上（好ましくは 0.01 以上、さらに好ましくは 0.012 以上）、 0.04 以下（好ましくは 0.035 以下、さらに好ましくは 0.03 以下）である。

【0039】なお前記3次元表面粗さ SR_z とは、フィルムロールの幅方向に $2\text{ }\mu\text{m}$ 間隔で設定した150カ所の各ポイントについて、フィルムの流れ方向に下記式で定義される平均傾斜 Δa を測定し、該測定結果を平均したものという。

【0040】

【数1】

$$\Delta a = \frac{1}{L} \int_0^L \left| \frac{d}{dx} f(x) \right| dx$$

【0041】[式中、 $f(x)$ は断面曲線を示しており、詳しくは測定方向に設定した座標 x における凹凸の大きさ（平均線よりも高いときを正、平均線よりも低いときを負とする）を意味する。 L は測定長さを示す]

<結晶性>本発明のフィルムロールでは、このロールに巻回されたフィルムが実質的に非晶性を示す場合もあり、実質的に結晶性を示す場合もある。非晶性のフィルムを用いると、結晶部分での収縮阻害が起こらないため、フィルムの熱収縮率を高くしても熱収縮時の外観不良の発生を防止できる。このため、高い熱収縮率が要求されるフルラベル（容器を全体に亘って被覆するためのラベル）用途に特に適している。また低温での熱収縮性にも優れている場合が多い。従って、高い熱収縮率又は低温での熱収縮性が求められる場合は、非晶性のフィルムを用いるのが望ましく、高い熱収縮率や低温での熱収縮性が求められない汎用用途においては、結晶性のフィルムを用いるのが望ましい。

【0042】なお実質的に結晶性であるとは、フィルムを溶融状態から急冷した後、所定の速度（例えば、 $20^\circ\text{C}/\text{分程度}$ ）でゆっくりと昇温したときに、結晶化に伴う発熱ピーク、及び融解に伴う吸熱ピークが観測されることをいい、実質的に非晶性であるとは、前記発熱ピーク及び吸熱ピークが観測されないことをいう。

【0043】<結晶化温度>一方、前記フィルムが実質的に結晶性を示す場合、フィルムの結晶化温度は 100°C 以上（好ましくは 110°C 以上）であるのが望ましい。結晶化温度が低すぎると、フィルム（ラベル）を加熱して熱収縮させる際に、結晶化が生じ、収縮応力の持続性が低下する場合がある。そのため収縮時に発生する収縮斑の緩和が困難となり、仕上がり外観が低下する場合がある。なお結晶化温度の上限は特に限定されないが、例えば、 150°C 以下程度、好ましくは 145°C 以下程度である。

【0044】さらに結晶化温度（ $^\circ\text{C}$ ）も、前記ガラス転移温度（ T_g ）と同様に定常領域において、フィルムの

流れ方向に高いレベルで均一化されているのが望ましい。結晶化温度が均一化されると、裁断時のトラブル（熱融着、カットミス）やラベル同士のブロッキングの発生をさらに抑制することができる。しかも前記収縮斑の緩和を安定化することができ、仕上がり外観不良による歩留まり低下を防止できる。

【0045】結晶化温度の均一性は、前記ガラス転移温度(T_g)を測定する場合と同様に設けた各切出し箇所からの試料の結晶化温度を測定することにより評価できる。本発明のフィルムロールでは、全試料の結晶化温度の平均値を算出したとき、各箇所の試料の結晶化温度が、例えば、前記平均値の±5°C以内（好ましくは±4°C以内、さらに好ましくは±3°C以内）になるように均一化されているのが望ましい。すなわち、各試料の結晶化温度 C_n (°C)と全試料の平均ガラス転移温度 C_{av} (°C)との差の絶対値($|C_n - C_{av}|$)が、例えば、5°C以下（好ましくは4°C以下、さらに好ましくは3°C以下）になるように均一化されているのが望ましい。換言すれば、 C_n の最大値(C_{max})と C_{av} との差、及び C_n の最小値(C_{min})と C_{av} との差のいずれもが±5°C以内（好ましくは±4°C以内、さらに好ましくは±3°C以内）であれば、前記要件を満足する。

【0046】なお結晶化温度は、フィルムから切出した試料 $1.0 \pm 1\text{mg}$ を温度300°Cで2分間加熱し、直ちに液体窒素に入れて急冷した後、温度-40°Cから300°Cまで速度20°C/分で昇温し、示差走査熱量測定装置(DSC)で熱流速曲線(DSC曲線)を求ることにより測定できる。結晶化温度は、前記熱流速曲線における発熱ピークの最大値を示す温度を意味する。

【0047】<融解温度>さらに前記フィルムが実質的に結晶性を示す場合、フィルムの融解温度は180°C以上（好ましくは185°C、さらに好ましくは195°C以上）であるのが望ましい。前記結晶性のフィルムが高収縮率用途や低温収縮用途に優れているのに対して、融解温度が高い結晶性フィルムは高温でも熱収縮可能であり汎用性に優れている。なお融解温度が高くなりすぎるとラベル加工時のシール性（ヒートシール性、溶剤接着性など）が低下したり、熱収縮率が低下してラベル収縮後の仕上がり外観が低下する。従ってフィルムの融解温度は、通常、230°C以下（好ましくは225°C以下、さらに好ましくは220°C以下である）。

【0048】また融解温度(°C)も、前記ガラス転移温度(T_g)と同様に、フィルムの流れ方向に高いレベルで均一化されているのが望ましい。融解温度が均一化されると、裁断時のトラブル（熱融着、カットミス）やラベル同士のブロッキングの発生をさらに抑制することができる。しかも前記シール性の低下や熱収縮率の低下（仕上がり外観の低下）を抑制でき、歩留まり低下を防止できる。

【0049】融解温度の均一性は、前記ガラス転移温度(T_g)を測定する場合と同様に設けた各切出し箇所からの試料の融解温度を測定することにより評価できる。本発明のフィルムロールでは、全試料の融解温度の平均値を算出したとき、各箇所の試料の融解温度が、例えば、前記平均値の±5°C以内（好ましくは±4°C以内、さらに好ましくは±3°C以内）になるように均一化されているのが望ましい。すなわち、各試料の融解温度 M_n (°C)と全試料の融解温度 M_{av} (°C)との差の絶対値($|M_n - M_{av}|$)が、例えば、5°C以下（好ましくは4°C以下、さらに好ましくは3°C以下）になるように均一化されている。換言すれば、 M_n の最大値(M_{max})と M_{av} との差、及び M_n の最小値(M_{min})と M_{av} との差のいずれもが±5°C以内（好ましくは±4°C以内、さらに好ましくは±3°C以内）であれば、前記要件を満足する。

【0050】なお融解温度は、フィルムから切出した試料 $1.0 \pm 1\text{mg}$ を温度300°Cで2分間加熱し、直ちに液体窒素に入れて急冷した後、温度-40°Cから300°Cまで速度20°C/分で昇温し、示差走査熱量測定装置(DSC)で熱流速曲線(DSC曲線)を求ることにより測定できる。融解温度は、前記熱流速曲線における吸熱ピークの最大値を示す温度を意味する。

【0051】<ポリエステル系フィルム>上述のような特性を有する本発明のフィルムロールに巻回されるポリエステル系熱収縮性フィルムとしては、ポリエステル系フィルムであって熱収縮性を有する限り特に限定されない。

【0052】ポリエステル系フィルム（熱収縮性ポリエステル系フィルム）としては、ジカルボン酸成分と多価アルコール成分とで構成されるフィルムが使用できる。より詳細には、前記フィルムは、ベースユニット（例えば、ポリエチレンテレフタレートなどの結晶性ユニットなど）を構成する第1のジカルボン酸成分（例えば、テレフタル酸成分など）及び第1の多価アルコール成分（例えば、エチレングリコール成分など）と、この第1のジカルボン酸成分とは異なる第2のジカルボン酸成分、及び／又は第1の多価アルコール成分とは異なる第2の多価アルコール成分を含有している。第2のジカルボン酸成分及び／又は第2の多価アルコール成分（好ましくは第2のアルコール成分）によってフィルムの結晶性の有無、熱的性質（熱収縮率、ガラス転移温度、結晶化温度、融解温度など）を調整できる。

【0053】ジカルボン酸成分（第1のジカルボン酸成分、第2のジカルボン酸成分）を形成するジカルボン酸類としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、そのエステル形成誘導体、脂肪族ジカルボン酸などが利用可能である。芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-1,4-もしくは-2,6-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタ

ル酸などが挙げられる。またエステル誘導体としてはジアルキルエステル、ジアリールエステル等の誘導体が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、ダイマー酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シウ酸、コハク酸等が挙げられる。前記ジカルボン酸成分のうち、イソフタル酸成分、ナフタレン-1, 4-もししくは-2, 6-ジカルボン酸成分などはフィルムを非晶化するために有用な成分であり、フィルムの熱収縮性を高めることができる。

【0054】なお前記ジカルボン酸類に加えて、ローオキシ安息香酸等のオキシカルボン酸類；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの三価以上のカルボン酸を必要に応じて併用してもよい。

【0055】第2のジカルボン酸成分の割合は、例えば、ジカルボン酸成分100モル%中、3~80モル%程度、好ましくは5~75モル%程度、さらに好ましくは10~70モル%程度である。

【0056】前記多価アルコール成分（第1の多価アルコール成分、第2の多価アルコール成分）は、ジオール成分であってもよく、三価以上のアルコール成分であってもよい。ジオール成分を形成するジオールには、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-ブロバンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペントンジオール、2-メチル-1, 5-ペントンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオールなどのアルキレングリコール；1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどの環状アルコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物などのエーテルグリコール類；ダイマージオールなどが含まれる。三価以上のアルコールには、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトルなどが含まれる。前記多価アルコール成分のうち、1, 4-シクロヘキサンジメタノール成分、ネオペンチルグリコール成分などはフィルムを非晶化するために有用な成分であり、フィルムの熱収縮性を高めることができる。また1, 4-ブタジオール成分、プロピレングリコール成分などは、フィルムのガラス転移温度を低下させ、低温でも熱収縮可能にするのに有用な成分である。

【0057】第2のアルコール成分の割合は、例えば、多価アルコール成分100モル%中、3~80モル%程度、好ましくは5~75モル%程度、さらに好ましくは10~70モル%程度である。

【0058】なおポリエステルは、ラクトン類（ε-カプロラクトンなど）の開環重合によって製造してもよい。

【0059】好ましい第2のジカルボン酸成分及び第2のアルコール成分には、非晶性の成分（イソフタル酸成分、ナフタレン-1, 4-もししくは-2, 6-ジカルボン酸成分、1, 4-シクロヘキサンジメタノール成分、ネオペンチルグリコール成分など）が含まれる。これらの成分のうち少なくとも一つを含有させると非晶性のフィルムを得ることができる。非晶性のフィルムを得る場合、非晶性のジカルボン酸成分の割合は、ジカルボン酸成分100モル%中、例えば、15モル%以上、好ましくは18モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上であり、非晶性の多価アルコール成分の割合は、多価アルコール成分100モル%中、例えば、15モル%以上、好ましくは18モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上である。

【0060】<滑材（微粒子）>本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、3次元表面粗さSRz、及びSDaを所定の範囲に制御するため、滑材を含有している。

【0061】前記滑材としては、無機微粒子（無機滑材）、有機塩微粒子、高分子微粒子などが挙げられる。無機粒子には、炭酸塩（炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなどの炭酸アルカリ土類金属塩など）、硫酸塩（硫酸バリウムなどの硫酸アルカリ土類金属塩など）、リン酸塩（リン酸リチウムなどのリン酸アルカリ金属塩、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウムなどのリン酸アルカリ土類金属塩など）、酸化物系粒子（酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウムなど）、カオリン、タルク、フッ化リチウムなどが挙げられる。特に好ましい無機粒子は、シリカ粒子である。このシリカ粒子は、1次粒子が凝集してできた凝集体であることがさらに望ましい。シリカ粒子は、良好なハンドリング性を有しており、しかも透明性の優れたフィルムを得るのに有用である。

【0062】有機塩粒子としては、藤酸塩（藤酸カルシウムなどの藤酸アルカリ土類金属塩など）、テレフタル酸塩（カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩などのアルカリ土類金属塩、亜鉛塩、マンガン塩など）などが挙げられる。

【0063】高分子粒子としては、ジビニルベンゼン、ステレン、（メタ）アクリル酸などのビニル系モノマーの単独又は共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂などが挙げられる。好ましい高分子粒子は、架橋高分子粒子である。

【0064】滑材の粒径及び含有量は、3次元表面粗さSRz及び／又はSDaを所定の範囲に制御できる限り特に限定されないが、例えば、下記の範囲から選択する。

【0065】粒径： 例えば、0.01μm以上（好ましくは0.05μm以上、さらに好ましくは1μm以

上)、4 μm以下(好ましくは3.5 μm以下、さらに好ましくは3 μm以下)

滑材の粒径が小さすぎると、3次元表面粗さSRz及び/又はSΔaが小さくなり過ぎる場合がある。また滑材の粒径が大きすぎると、3次元表面粗さSRz及び/又はSΔaが大きくなり過ぎる場合がある。

【0066】含有量： 例えば、0.02質量%以上(好ましくは0.03質量%以上、さらに好ましくは0.04質量%以上)、0.5質量%以下(好ましくは0.4質量%以下、さらに好ましくは0.2質量%以下)

滑材の含有量が少なすぎると、3次元表面粗さSRzが小さくなり過ぎる場合がある。また滑材の含有量が多すぎると、3次元表面粗さSRzが大きくなり過ぎる場合がある。

【0067】[製造方法] 本発明では、単独の原料チップからフィルムロールを製造してもよいが、複数種の原料チップ(原料ペレット)を混合し、押出機から押出して製膜した後、延伸することによって熱収縮性フィルムを製造し、このフィルムを巻き取ることによって前記フィルムロールを製造するのが望ましい。複数種の原料チップを混合するのは、チップの配合比を調整することによって、ラベルの用途に応じてフィルムの物性を簡単に調製できるためだけでなく、複数種の原料チップを混合すると、各チップ間で熱的特性や滑材含有量などが異なるためフィルムの熱的特性や3次元表面粗さSRzなどが特に安定し難いにも拘らず、本発明によれば、前記熱的特性(ガラス転移温度、結晶化温度、融解温度など、好ましくはガラス転移温度)や3次元表面粗さSRzなどを安定化させることができ、特に有用であるためである。

【0068】<原料ポリエステル系チップの製造方法> ポリエステル系チップの製造方法は特に限定されず、公知の方法(溶融重合法、その他の重合法など)によって得ることができる。溶融重合法としては、例えば、ジカルボン酸とグリコール類との直接反応から得られるオリゴマーを重縮合する方法(直接重合法)、ジカルボン酸のジメチルエステル体とグリコールとをエステル交換反応させたのちに重縮合する方法(エステル交換法)、その他の任意の製造法を適用できる。前記重合に際しては、ホモポリエステル及び共重合ポリエステルのいずれを製造してもよい。ポリエステルの重合度は、極限粘度(固有粘度)にして0.5~1.3 dl/g程度のものが好ましい。

【0069】重合触媒としては、慣用の種々の触媒が使用でき、例えば、チタン系触媒、アンチモン系触媒、ゲルマニウム系触媒、スズ系触媒、コバルト系触媒、マンガン系触媒など、好ましくはチタン系触媒(チタニウムテトラブトキシドなど)、アンチモン系触媒(三酸化アンチモンなど)、ゲルマニウム系触媒(二酸化ゲルマニ

ウムなど)、コバルト系触媒(酢酸コバルトなど)などが挙げられる。

【0070】ポリエステルには、フィルムロールを製造したときの3次元表面粗さSRzなどを制御するため、前記重合触媒の他に、上記滑材(微粒子)を添加する。滑材(微粒子)の添加時期は特に限定されず、ポリエステルの重合工程の任意の段階で添加してもよく、ポリエステルの製造後に該ポリエステルを再溶融させてから添加してもよい。なお本発明では、通常、複数のポリエステル系チップを混合してフィルムロールを製造するが、全てのチップに滑材を添加しておく必要はなく、1つのチップに滑材を添加しておき、該チップをマスター パチとして使用するのが簡便である。

【0071】またポリエステルには、着色やゲル発生などの不都合を抑制するため、前記重合触媒及び滑材以外に、リン酸やリン酸エステル誘導体(リン酸トリエチルエステルなど)などのリン酸類、金属塩(酢酸マグネシウム、塩化マグネシウムなどのMg塩；酢酸カルシウム、塩化カルシウムなどのCa塩；酢酸マンガン、塩化マンガンなどのMn塩；塩化亜鉛、酢酸亜鉛などのZn塩；塩化コバルト、酢酸コバルトなどのCo塩など)などを添加してもよい。リン酸類の添加量は、ポリエステル中の磷原子の濃度が200 ppm(質量基準)以下になる程度であり、金属塩の添加量は、ポリエステル中の金属イオン濃度が300 ppm(質量基準)以下になる程度である。リン酸類や金属塩を添加し過ぎると、ポリエステルの着色が顕著になるのみならず、ポリエステルの耐熱性や耐加水分解性が低下する。

【0072】リン酸類と金属塩とを添加する場合、総P量(P)と総金属イオン量(M)とのモル原子比(P/M)が、0.4~1.0となるように添加するのが望ましい。前記割合で添加すると、前記耐熱性の低下や耐加水分解性の低下を防止できる。なお前記割合を逸脱すると、フィルムが着色したり、フィルム中に粗大粒子が混入する場合がある。

【0073】上記リン酸類及び金属塩の添加時期は特に限定されないが、一般的には、リン酸類は重縮合反応前に添加するのが好ましく、金属塩は原料仕込み時、すなわちエステル交換前またはエステル化前に添加するのが好ましい。

【0074】さらに必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤等を添加することもできる。

【0075】<原料チップの混合・押出・製膜>本発明では、上述したように、通常、熱的特性(ガラス転移温度など)や滑材含有量が異なる複数種の原料チップを混合し、押出して製膜している。例えば、ポリエステル系フィルムを製造する場合、組成や重合度など(特に組成)が異なるポリエステル系チップを混合することが多い。組成が異なるチップを混合することにより、フィル

ム中の組成を簡単に調整することができ、フィルムの結晶性や熱的特性を制御することができる。また滑材を含有するチップ（マスターバッチ）を用い、滑材を含有しないチップと混合すれば、簡便に滑材含有量を制御することができる。

【0076】ポリエステル系チップを混合する場合、複数種のホモポリエステルチップを混合してもよく、複数種の共重合ポリエステルチップを混合してもよく、ホモポリエステルチップと共に重合ポリエステルチップとを混合してもよい。ホモポリエステルチップ及び共重合ポリエステルチップとしては、フィルム中のジカルボン酸成分及び多価アルコール成分を上述の組成に調整できる種々のチップが使用できるが、好ましいホモポリエステルチップには、ポリエチレンテレフタレートチップ、ポリブチレンテレフタレートチップ、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートチップ、ポリエチレンナフタレートチップなどが含まれる。好ましい共重合ポリエステルチップには、ジカルボン酸成分がテレフタル酸成分であり、多価アルコール成分がエチレングリコール成分及び非晶性の多価アルコール成分（1, 4-シクロヘキサンジメタノール成分、ネオペンチルグリコール成分など）であるチップ；ジカルボン酸成分がテレフタル酸成分及びナフタレン-1, 4-又は-2, 6-ジカルボン酸成分であり、多価アルコール成分がエチレングリコール成分、ダイマージオール成分、及びポリテトラメチレングリコール成分（例えば、分子量500～800程度、好ましくは600～700程度、特に650程度のポリテトラメチレングリコール成分）であるチップなどが含まれる。

【0077】そして上述したように、複数種の原料チップを混合して押し出す場合、通常の方法に従って混合・押出しするとフィルムの熱的特性や滑材含有量（すなわちフィルムの3次元表面粗さSRz）が安定し難いため、本発明では特定の方法で混合・押出しすることにより、フィルムの熱的特性や3次元表面粗さSRzを安定化している。

【0078】すなわち通常の方法で複数種の原料チップを混合・押出しする場合、具体的には、下記（1）又は（2）で示す手順を採用することが多い。（1）複数種の原料チップを混合用ホッパに連続式又は間欠式に供給し、必要に応じて緩衝ホッパを介し、最終的に押出機直前又は直上のホッパ（最終ホッパ）に供給する方法。

（2）最終ホッパで各原料チップを混合し、押出機の押出量に合わせて前記混合チップを定量的に押出機に供給し、製膜する方法。

【0079】ところが最終ホッパ内のチップ残量が多い場合と少ない場合とでは、最終ホッパから押出機へと供給される混合チップの組成が異なってくるという原料偏析（原料偏在）の現象が発生していることを本発明者等は見出した。この現象は最終ホッパの容量や形状が不適

切な場合に発生し易く、特に各原料チップの形状や比重が互いに異なる場合に顕著に現れる。その結果、フィルムの流れ方向の熱的特性や3次元表面粗さSRzが大きく変動してしまう虞がある。

【0080】熱的特性が均一化されたフィルムを得る方法としては、最終ホッパ内での原料偏析（原料偏在）を抑止する方法、例えば、（1）各原料チップの形状を合わせる方法、（2）微粉状の原料チップを低減する方法、（3）最終ホッパの形状を適正化する方法、（4）最終ホッパの容量を適正化する方法などが挙げられる。

【0081】（1）各原料チップの形状を合わせる方法各原料チップの形状を合わせると、前記原料偏析を低減できる。すなわちチップの大きさに違いがあると、最終ホッパ内を混合チップが落下していくときに、小さいチップは先に落下し易いため、最終ホッパ内のチップ残量が少なくなると、大きいチップの比率が多くなって、原料偏析が現われる。これに対して、各原料チップの形状を合わせると、小さいチップが先に落下するのを防止でき、原料偏析を低減できる。

【0082】例えばポリエステル系チップは、通常、重合後の溶融状態で重合装置よりストランド状で取り出され、直ちに水冷した後、ストランドカッターでカットして形成される。このためポリエステル系チップは、通常、横断面が橢円形の橢円柱状となる。従って各ポリエステル系チップの形状を合わせる場合、各ポリエステル系チップの横断面橢円の平均長径（mm）及び平均短径（mm）、並びに平均チップ長さ（mm）を合わせるのが望ましい。

【0083】好ましくは使用量の最も多い原料チップ（最多チップ）に混合する他の原料チップとして、その横断面橢円の平均長径（mm）及び平均短径（mm）、並びに平均チップ長さ（mm）が最多チップのそれらに對して、それぞれ±20%以内の範囲となるチップ、好ましくはそれぞれ±15%以内の範囲となるチップを使用する。

【0084】（2）微粉状の原料チップを低減する方法使用する原料チップの削れ等により発生する微粉体（微粉状の原料チップ）は、原料偏析の発生を助長するので、前記微粉体の比率を低減することによっても、原料偏析を抑制できる。

【0085】原料チップ中の微粉体の比率は、原料チップが押出機に入るまでの全工程を通じて、1質量%以内に制御することが好ましく、0.5質量%以内に制御することがさらに好ましい。

【0086】微粉体を低減する方法としては、例えば、工程内で発生する微粉体を除去する方法が採用できる。例えば、篩やサイクロン式エアフィルタを用いて、微粉体を除去することができる。

【0087】（3）最終ホッパの形状を適正化する方法例えば、最終ホッパとして、漏斗状ホッパを用い、その

斜辺（側壁）を垂直に近づける方法が挙げられる。斜辺（側壁）を垂直に近づければ、大きいチップも小さいチップと同様に落とし易くすることができ、内容物の上端部が水平面を保ちつつ下降していくため、原料偏析の低減に効果的である。

【0088】前記斜辺（側壁）の傾斜角は、例えば、65°以上、好ましくは70°以上である。なお、斜辺（側壁）の傾斜角とは、漏斗状の斜辺（側壁）と、水平な線分との間の角度である。

【0089】最終ホッパの上流に複数のホッパ（各チップ供給用のホッパなど）を使用する場合、これら複数のホッパにおいても、傾斜角を65°以上、好ましくは70°以上とするのが好ましい。

【0090】(4) 最終ホッパの容量を適正化する方法
最終ホッパで混合した混合チップを、時間をかけて前記最終ホッパから押出機へ吐出すると、フィード中に混合チップの偏析（偏在）が発生する場合がある。

【0091】従ってホッパ内の混合チップの存在時間を短くするようにすれば、すなわち比較的短時間で混合チップを排出できる程度にホッパの容量を小さくすれば、原料偏析を抑制できる。

【0092】ホッパの適正な容量としては、例えば、（押出機の1時間当たりの吐出量）の5～120質量%の範囲内、好ましくは（押出機の1時間当たりの吐出量）の10～100質量%の範囲内程度である。

【0093】上記原料偏析を低減する方法(1)～(4)は、いずれか一つを採用してもよく、複数採用してもよいが、好ましくは方法(1)（各原料チップの形状を合わせる方法）を採用し、必要に応じて残りの方法(2)～(4)を採用する。

【0094】複数種の原料チップの混合手順としては、上記従来の手順のいずれを採用してもよいが、押出機直上のホッパ（最終ホッパ）で各原料チップを連続的に押出機へ定量供給しながら、各原料チップを混合する方法が最も好ましい。また、原料チップサイズを前述の範囲内に制御したものを予め混合した後、いくつかの中間

（緩衝）ホッパを介して、最終ホッパおよび押出機に供給してもよい。複数種の原料チップを混合する際には、連続供給式の定量供給装置からホッパ内に複数種の原料チップを定量的に供給しながら混合する方法、ブレンダー等を使用して事前に混合する方法などが採用できるが、後者の場合には、混合物の排出時に原料偏析が発生しないように、原料チップサイズ等に留意することが好ましい。

【0095】なお前記原料チップは、押出し前の適当な段階で乾燥しておくのが望ましい。例えば、原料チップを乾燥機（ホッパドライヤー、パドルドライヤー、真空乾燥機など）を用いて乾燥し、押出機を用いて適当な温度（例えば、200～300°C程度）でフィルム状に押出してもよく、未乾燥の原料チップをペント式押出機内で

水分を除去しながら適当な温度（例えば、200～300°C程度）でフィルム状に押し出してもよい。

【0096】押し出しに際してはTダイ法、チューブラ法など、既存の種々の方法が採用できる。押し出し後は、キャスティングロールなどの冷却用ロールで急冷することによって、未延伸フィルムを得るのが望ましい。

【0097】<延伸>そして本発明では、前記未延伸フィルムを、フィルムの種類に応じて適当な倍率で延伸することによって、フィルムの熱収縮率を上記所定の範囲、すなわち最大収縮方向の熱収縮率が20%以上になるよう制御している。

【0098】延伸処理のタイミングは特に限定されず、例えば、前記冷却用ロール（キャスティングロールなど）による冷却後、一旦ロール状に巻き取り、このロールからフィルムを引き出して延伸処理してもよく、該冷却後、ロール状に巻き取ることなく連続的に延伸処理してもよい。

【0099】延伸方向（フィルムの最大収縮方向）は、フィルムの横（幅）方向であってもよく、フィルムの縦方向（流れ方向）であってもよいが、延伸方向をフィルムの横（幅）方向にすることが生産効率の点で実用的であるため、以下、延伸方向（最大収縮方向）を横方向とする場合の延伸法を例にとって説明する。なお、延伸方向（フィルムの最大収縮方向）をフィルム縦（長手）方向とする場合は、下記方法における延伸方向を90°変える等、通常の操作に準じて延伸すればよい。

【0100】横方向に延伸する場合、テンターなどの慣用の延伸手段を用いて延伸処理することができる。

【0101】最大収縮方向（この例では、横方向）の延伸倍率は、熱収縮率を20%以上にでき、かつ3次元表面粗さSRzを所定の範囲に制御できる限り特に限定されず、フィルムの種類に応じて適宜選択できるが、延伸倍率が適正でない場合には滑材による突起形成が不十分となる場合があるため、例えば、2.3～7.3倍程度、さらに好ましくは2.5～6.0倍程度とする。延伸温度は、通常の方法に従って設定できる。

【0102】なお延伸は、最大収縮方向（この例では、横方向）のみに延伸する1軸延伸に限定されず、前記最大収縮方向と異なる方向（例えば、直交方向；この例では、フィルムの縦方向）にも延伸する2軸延伸を行ってもよい。異方向（この例では、縦方向）への延伸倍率は、前記最大収縮方向（横方向）への延伸倍率以下であればよく、例えば、1倍～4倍程度、好ましくは1.1倍～2倍程度である。2軸延伸のタイミングは特に限定されず、例えば、逐次2軸延伸、同時2軸延伸のいずれでもよく、必要に応じて、再延伸を行ってもよい。また、逐次2軸延伸を行う場合、延伸順序も特に限定されず、縦横、横縦、縦横縦、横縦横など、いずれの順序で延伸してもよい。

【0103】延伸処理後は、60°C～110°Cの範囲内

の所定温度で、0～15%の伸張あるいは0～15%の緩和をさせながら熱処理し、必要に応じて40℃～100℃の範囲内の所定温度でさらに熱処理をするのが望ましい。

【0104】なお前記延伸処理に先立ってフィルムを予備加熱しておいてもよい。予備加熱では、例えば、ガラス転移温度(T_g) + 0℃～ T_g + 60℃程度の温度にフィルムを加熱する。

【0105】上記延伸を行うにあたっては、フィルム厚みを均一にするための種々の工夫を施すのが望ましい。フィルム厚みを均一にすれば、フィルム走行中の蛇行を抑制できるため、フィルムの加工性を高めることができる。またフィルム印刷時に、部分的に印刷が抜けてしまうのを防止できる。

【0106】フィルム厚みを均一にする手段としては、例えば、(1)延伸温度の制御、(2)延伸に伴う内部発熱の抑制、(3)予備加熱(予熱)条件の制御、

(4)延伸の際のフィルム表面温度の均温化などが挙げられる。

【0107】(1)延伸温度の制御

延伸温度を制御する場合、延伸温度が高くなり過ぎないように制御する。延伸温度が高すぎると、フィルム厚み分布値が大きくなり過ぎる場合がある。なお延伸温度が高すぎると、この熱収縮性フィルムから得られたラベルを容器に高速装着する際にラベルの腰の強さが不足する場合もある。

【0108】延伸温度は、例えば、ガラス転移温度(T_g) + 40℃以下(好ましくは T_g + 15℃以下)に制御するのが望ましい。

【0109】なお厚みの均一性との関連は小さいが、前記延伸温度は、ガラス転移温度(T_g) - 20℃以上(好ましくは T_g - 5℃以上)とするのが望ましい。延伸温度が低すぎると、フィルムの熱収縮率が不足する場合があり、さらにはフィルムの透明性が低下する場合がある。

【0110】(2)延伸に伴う内部発熱の抑制

延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制すると、延伸方向(幅方向など)のフィルム温度斑を小さくでき、延伸後のフィルム(熱収縮性フィルム)の厚みの均一性を高めることができる。

【0111】前記内部発熱を抑制するためには、加熱条件を適宜制御して(例えば、熱風の供給速度を速くして)フィルムを加熱し易くするのが望ましい。加熱不足の部分があると延伸配向に伴う内部発熱が発生するのに対し、フィルムが十分に加熱されていると延伸時に分子鎖が滑りやすくなるため、内部発熱が発生しにくくなる。

【0112】前記加熱条件は熱伝達係数で示すと、例えば、0.0038 J/cm²·sec·°C(0.0009カロリー/cm²·sec·°C)以上、好ましくは

0.0054～0.0084 J/cm²·sec·°C(0.0013～0.0020カロリー/cm²·sec·°C)程度である。

【0113】(3)予備加熱(予熱)条件の制御
予備加熱条件を制御する場合、フィルムを徐々に加熱するよう制御するのが望ましい。予備加熱工程でフィルムを徐々に加熱すると、フィルムの温度分布を略均一にできるため、延伸後のフィルム(熱収縮性フィルム)の厚みの均一性を高めることができる。

【0114】前記加熱条件は熱伝達係数で示すと、例えば、0.00544 J/cm²·sec·°C(0.0013カロリー/cm²·sec·°C)以下程度である。また予備加熱では、フィルム表面温度が T_g + 0℃～ T_g + 60℃の範囲内の温度になるまで加熱するのが好ましく、熱風の温度は T_g + 10℃～ T_g + 90℃程度であるのが好ましい。

【0115】前記熱伝達係数を達成する方法としては、例えば、熱風の供給速度を遅くする方法などが挙げられる。

【0116】(4)延伸の際のフィルム表面温度の均温化

フィルムを延伸するに際してフィルムの表面温度の変動幅を小さくする(均温化する)と、フィルム全長に亘って同一温度で延伸や熱処理することができる。そのため厚みの均一性を高めることができ、さらにはフィルムの熱収縮挙動を均一にすることもできる。

【0117】前記表面温度の変動幅は、任意のポイントにおいてフィルムの表面温度を測定したときの各ポイントの温度が、例えば、フィルムの平均温度±1℃以内程度であることが好ましく、平均温度±0.5℃以内であることがさらに好ましい。

【0118】フィルムを延伸する際には、延伸前の予備加熱工程、延伸工程、延伸後の熱処理工程、緩和処理、再延伸処理工程などの種々の工程を経てフィルムを延伸するため、これらの工程の一部又は全部で、フィルムの表面温度の変動幅を小さくできる(均質化する)設備を用いるのが好ましい。特に、フィルム全長に亘って厚みを均一にするためには、予備加熱工程及び延伸工程において(さらに、必要に応じて延伸後の熱処理工程において)、フィルムの表面温度の変動幅を小さくできる設備を用いるのが好ましい。なお熱収縮率挙動を均一にする場合には、延伸工程において、フィルムの表面温度の変動幅を小さくできる設備を用いるのが好ましい。

【0119】前記フィルム表面温度の変動を小さくできる設備としては、例えば、フィルムを加熱するための熱風の供給速度を制御するための風速制御手段(インバータなど)を備えた設備、空気を安定的に加熱して前記熱風を調製するための加熱手段[500 kPa以下(5 kgf/cm²以下)の低圧蒸気を熱源とする加熱手段など]を備えた設備などが挙げられる。

【0120】延伸によって得られる熱収縮性フィルムの厚みは特に限定されないが、例えば、ラベル用途に使用する場合、10~200μm程度、好ましくは20~100μm程度である。

【0121】そして前記熱収縮性フィルムを巻取りコア(芯)に巻き取ることにより、本発明の熱収縮性フィルムロールを製造できる。フィルムロールに巻き取るフィルムは、幅200mm以上、長さ300m以上であるのが好ましい。幅が200mm以上とするのは、フィルムロールの工業的な利用価値を高めるためである。また長さが300m以上とするのは、フィルムの巻長が長い程、フィルムの流れ方向に熱的特性(ガラス転移温度など)が変動しやすくなるためであり、このような場合に、熱的特性の変動を抑制する本発明を有効性を高めることができる。

【0122】ロールに巻回される熱収縮性フィルムの幅は、好ましくは300mm以上、さらに好ましくは400mm以上である。またロールに巻回される熱収縮性フィルムの長さは、好ましくは400m以上、さらに好ましくは500m以上である。

【0123】前記フィルムの幅の上限は特に制限されないが、取扱いのしやすさから、一般的には幅1500mm以下である。また前記フィルムの長さの上限も特に制限されないが、取扱いのしやすさから、フィルム厚みに応じて上限を定めてもよく、例えばフィルム厚み45μmの場合、フィルム長さは6000m以下が好ましい。

【0124】巻取りコアとしては、通常、プラスチックコアや金属製コアを使用できる。これらコアの径は、例えば、2~10インチ程度(例えば、3インチ、6インチ、8インチなど)である。

【0125】上述のようにして得られた本発明の熱収縮性フィルムロールは、原料偏析が抑制されているため、フィルムの流れ方向に熱的特性(ガラス転移温度、結晶化温度、融解温度など、特にガラス転移温度)、及び3次元表面粗さSRzが安定している。

【0126】このようなフィルムロールは、収縮包装、収縮ラベル、キャップシールなどの用途に広く使用できるが、本発明のフィルムロールは、チューブ化した後、裁断することによって熱収縮性ラベルを製造するときの裁断性に優れており、しかも容器側面全体を被覆するためのフルラベルを製造して容器に熱収縮させ、このフルラベル化容器を高温のままで梱包したときの耐ブロッキング性にも優れているため、収縮ラベル(好ましくはフルラベル)に使用するのが特に有用である。

【0127】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であ

り、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお実施例、比較例、及び参考例で使用するチップ及びフィルムロールの組成及び物性の測定方法は、以下の通りである。

【0128】(1) 定常領域の確認と試料切り出し部の設定

後述する実施例、比較例、及び参考例で得られた長さ1000mのフィルムが巻回されたフィルムロールについて、フィルムの第2端部(巻き終り部)から20m間隔で5点試料を切出し、フィルムの第1端部(巻き始め部)から200m内側の部分から前記第1端部に向けて20m間隔で5点の試料を切出し、これら試料の最大収縮方向の最大熱収縮応力値を測定した(後述)。各試料の最大熱収縮応力値は、3MPa以内の幅に収まっていた。しかもフィルムの製造中、製造・延伸工程は安定していた。従って各フィルムロールは、フィルムの全長に亘って定常領域に該当していることが確認された。

【0129】このようなフィルムロールにおいて、定常領域から試料を切り出し、下記各物性を測定した。すなわち下記物性(3)「溶剤接着強度」、(6)「収縮仕上がり性」、(10)「裁断性」、(11)~(13)「ブロッキング性」、(14)「走行性及び耐削れ性」以外の測定においては、1番目の試料切り出し部をフィルムの第2端部(巻き終わりから0m)とし、最終の試料切り出し部は、フィルムの第1端部(巻き始めから0m)とし、全部で11箇所の試料切り出し部から試料を採取した。そして各試料切り出し部から10個の試料を切り出し、各試料切り出し部における10個の試料の物性の平均値を、その切り出し部における試料の物性値とした[なお、(3)「溶剤接着強度」、(6)「収縮仕上がり性」、(10)「裁断性」、(11)~(13)「ブロッキング性」、(14)「走行性及び耐削れ性」の場合については、各測定項目のところで詳述する]。

【0130】(2) 成分組成

各試料(チップ又はフィルム)を、クロロホルムD(ユーリソップ社製)とトリフルオロ酢酸D1(ユーリソップ社製)を10:1(体積比)で混合した溶媒に溶解させて、試料溶液を調製し、NMR(「GEMINI-200」; Varian社製)を用いて、温度23℃、積算回数64回の測定条件で試料溶液のプロトンのNMRを測定した。NMR測定によるプロトンのピーク強度に基づいて、試料を構成するモノマーの構成比率を算出した。NMR測定では、所定のプロトンのピーク強度を算出して、多価アルコール成分100モル%中のエチレングリコール量、ネオペンチルグリコール量、または1,4-ブタンジオール量を測定した。下記実施例及び比較例において最も多いアルコール成分はエチレングリコールであった。このエチレングリコール以外の成分のうち、最も多いアルコール成分(最多副次的アルコール成分)、及び2番目に多いアルコール成分(第2副次的アル

ルコール成分)の含有率の試料間の変動(平均値、最大値、最小値)を調べた。

【0131】(3) 溶剤接着強度

フィルムロール(長さ1000m)のフィルムを全長に亘って幅273mmにスリットして、再びロール状に巻き回し、温度30±1°C、相対湿度85±2%に制御した環境内に250時間保管した。続いて、これに東洋インキ製造社製の草色、金色、白色のインキで3色印刷した後、チューブ成形装置を用い、フィルムの両スリット端のうち片端に、端縁部分には付着しないようにして1,3-ジオキソランを2±1mm幅で片面塗布し(塗布量:3.0±0.3g/mm²)、直ちにフィルムを折り曲げて両スリット端部を重ね合わせて接着し、チューブに加工した(加工速度:80mm/分)。このチューブを平らに潰した状態で巻き取ってロール状とした。

【0132】上記のチューブロールから、約100m間隔で試料を切り出す。1番目の試料切り出し部は、チューブの巻き終わり部分(巻き終わりから0m)とする。また、最終の切り出し部は、チューブの巻き始め部分(巻き始めから0m)とし、全部で11の試料を採取した。各試料切り出し部から得たチューブ状試料を、接着箇所が中央になるように切り開いて、フィルム状試料とした。このフィルム状試料から、長さ100mm、幅15mmのフィルム状試験片(n=10)を切り出して、このフィルム状試験片を、チャック間距離を50mmにセットした引張試験機(ポールドワイン社製「STM-T」)に、溶剤接着部がチャック同士の中央に位置するようセットして、温度23°C、引張速度200mm/分の条件で引張試験を行い、接着部分の剥離強度を測定し、これを溶剤接着強度とする。なお各試料切り出し部から10個の試料を切り出し、各試料切り出し部における10個の試料の溶剤接着強度の平均値を、その切り出し部における試料の溶剤接着強度とした。

【0133】上記溶剤接着強度の試料間の変動(平均値、最大値、最小値)を調べた。

【0134】(4) 熱的特性(ガラス転移温度、結晶化温度、融解温度)

セイコー電子工業(株)製のDSC装置(型式:DSC220)を用い、上述の方法に従って、全ての試料の熱的特性(ガラス転移温度、結晶化温度、融解温度)を測定した。

【0135】上記熱的特性の試料間の変動(平均値、最大値、最小値)を調べた。

【0136】(5) 最大収縮方向の熱収縮率

フィルムを長手方向およびその直交方向に沿うように10cm×10cmの正方形に裁断し、85°C±0.5°Cの温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに25°C±0.5°Cの水中に10秒間浸漬した後、試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求めた。

$$\text{熱収縮率} (\%) = 100 \times \frac{(\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ})}{\text{収縮前の長さ}} \times 100$$

最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とした。

【0137】上記最大収縮方向の熱収縮率の試料間の変動(平均値、最大値、最小値)を調べた。

【0138】(6) フルラベル形成時の収縮仕上り性
上記(3)「溶剤接着強度」測定において使用したサンプリング後のチューブロールを、再使用する。すなわち長さ1000mのチューブロールに約100m間隔で形成されたサンプリング部においてチューブロールを切断し、長さ100mのチューブを10本作成し、さらに100mチューブの両端に残存するサンプリング部を切り落として、100mチューブの形を整えた。10本の100mチューブのうち7本を、間隔16cmで裁断することによって、フルラベル用の熱収縮性ラベルを作成した。得られた熱収縮性フルラベル全量に対して、以下の収縮仕上り性試験を行った。すなわち、容量300mlの密栓可能なガラス瓶に熱収縮性フィルムラベルを装着して、フジ・アステック社製のスチームトンネル(型式:SH-1500-L)に、トンネル通過時間10秒、1ゾーン温度/2ゾーン温度=80°C/90°Cの条件で通過させ、前記ガラス瓶の側面全体と栓の一部までを前記熱収縮性フルラベルで被覆した。

【0139】不具合(シワの発生、ラベル端部の折れ込み、色斑、収縮不足)の有無を目視で判断し、収縮仕上り性を5段階で評価した。基準は、5:仕上がり性最良、4:仕上がり性良、3:不具合が少し有り(2ヶ所以内)、2:不具合有り(3~5ヶ所)、1:不具合多い(6ヶ所以上)として、4以上を合格、3以下を不合格とした。そして下記式に基づいて不良率を算出した。

【0140】不良率=(不合格のラベルの数)÷(全てのラベルの数)×100 (%)

(7) 最大熱収縮応力値

最大収縮方向の長さが200mm、幅20mmの試料を用意し、熱風式加熱炉を備えた引張試験機(東洋精機製「テンシロン」)の加熱炉内を90°Cに加熱しておき、送風を止め、加熱炉内に試料をセットする。チャック間距離は100mm(一定)とする。加熱炉の扉を速やかに閉めて、送風(90°C、吹き出し速度5m/s)を再開し、熱収縮応力を検出・測定する。チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値(MPa)とした。

【0141】上記最大熱収縮応力値の試料間の変動(平均値、最大値、最小値)を調べた。

【0142】(8) 最大収縮方向と直交する方向における熱収縮率

前記(5)の最大収縮方向の熱収縮率の測定において、最大収縮方向に直交する方向においても熱収縮率を求めた。

【0143】上記直交方向の熱収縮率の試料間の変動

(平均値、最大値、最小値)を調べた。

【0144】(9) 3次元表面粗さ $S\Delta a$ 、 SRz サンプリングした試料の表面を、フィルムロールの長手方向に沿って触針(測定長1mm、カットオフ値0.2mm)した。なお前記触針は、触針式3次元粗さ計(ET-30K、株式会社小坂製作所製)を用いた(針半径2μm、荷重30mg)。前記触針によって得られた長さ1mmの凹凸プロフィールを2μピッチで500点に分割し、各店の高さを3次元粗さ解析装置(AT-30K、株式会社小坂製作所製)に取り込ませた。

【0145】上記と同様の操作を、フィルムロールの幅方向に2μm間隔で、連続的に150回(すなわちフィルムの幅方向0.3mmに亘って)行った。そして前記解析装置に計算させることにより、3次元表面粗さ $S\Delta a$ および SRz を求めた。

【0146】上記3次元表面粗さ $S\Delta a$ 、 SRz の試料間の変動(最大値、最小値)を調べた。

【0147】(10) 裁断性(不良率)

前記(6)「収縮仕上がり性」評価のときに作成した10本の100mチューブのうち1本を裁断して、裁断性(不良率)を評価した。より詳細には、前記チューブを速度10m/分で送り出しながら、該チューブのうち印刷が施されていない部分を裁断機で連続的に裁断し(裁断間隔=約8cm)、8cmラベルを製造した。裁断部を手で開口し、裁断性を3段階で評価した。基準は、○: 抵抗なく開口できる、△: 開口時に抵抗あり、×: 開口時の抵抗大または開口不能として、○を合格とした。そして下記式に基づいて不良率を算出した。

【0148】不良率 = (不合格のラベルの数) ÷ (全てのラベルの数) × 100 (%)

(11) ホットウォーム保管時のフルラベルのブロッキング発生率

前記(6)「収縮仕上がり性」試験において得られたフルラベル化したガラス瓶を用いる。収縮仕上がり試験直後では、このフルラベル化ガラス瓶の表面は高温となっている。そして試験直後のフルラベル化ガラス瓶のうち約1/2を、ラベル同士が互いに接触するようにして段ボール箱(3×4=12個入り)に順次箱詰めした。このダンボール箱を温度50±1°Cに制御した室内に24時間保管した後取り出し、ラベル同士のブロッキングの程度を3段階で評価した。基準は、○: ブロッキングなし、△: ブロッキングがあるものの、剥離したときに跡が残らない、×: ブロッキングがあり、剥離跡が残るとして、○及び△を合格とした。そして下記式に基づいてブロッキング発生率を算出した。

【0149】ブロッキング発生率 = (不合格のラベルの数) ÷ (全てのラベルの数) × 100 (%)

(12) 常温保管時のフルラベルのブロッキング発生率 残り約1/2のフルラベル化ガラス瓶を用い、保管温度を約20°Cとする以外は、上記(11)の「ホットウォ

ーム時のブロッキング発生率」と同様にした。

【0150】(13) ホットウォーム保管時の部分ラベルのブロッキング発生率

前記(6)「収縮仕上がり性」評価のときに製造した10本の100mチューブのうち2本を、間隔8cmで截断することによって、部分ラベル用の熟収縮性ラベルを作成した。この熟収縮性部分ラベルを用い、前記(6)「収縮仕上がり性」評価と同様にして、部分的にラベル化したガラス瓶を製造した。この部分ラベル化ガラス瓶を、前記(11)「ホットウォーム保管時のフルラベルのブロッキング発生率」と同様に処理することにより、部分ラベルのときのブロッキング発生率を調べた。

【0151】(14) フィルム走行性及び耐削れ性

前記(3)「溶剤接着強度」とは別に、フィルムを全長に亘って幅100mmにスリットしてテープ状とした。このテープを巻き取ってロールとした後、このロールからテープを引き出し、0.2m間隔で並ぶ金属製ガイドロールに掛け渡した後、巻き取り用のロールに接続した。そして該テープ全てを速度100m/分で走行させた。走行後のテープの表面の擦り傷の量及びガイドロールの表面に発生する白粉の量を目視で観察し、下記基準に従って評価した。

【0152】(A) 走行性

1級: 擦り傷がかなり多い
2級: 擦り傷が多い
3級: 擦り傷ややあり
4級: 擦り傷ほとんどなし
5級: 擦り傷なし

(B) 耐削れ性

1級: 白粉の発生が非常に多い
2級: 白粉の発生が多い
3級: 白粉の発生ややあり
4級: 白粉の発生ほぼなし
5級: 白粉の発生なし

合成例1(ポリエステル系チップの合成)

攪拌機、温度計および部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレーブに、ジカルボン酸エステルとしてのジメチルテレフタレート(DMT)と、多価アルコールとしてのエチレングリコール(EG)及びネオペンチルグリコール(NPG) [EG/NPG=70/30(モル比)]を、多価アルコールがモル比でDMTの2.2倍になるように仕込み、エステル交換触媒としての酢酸亜鉛0.05モル%(酸成分に対して)と、重縮合触媒としての三酸化アンチモン0.025モル%(酸成分に対して)を添加した後、生成するメタノールを系外へ留去しながらエステル交換反応を行った。その後、温度280°C、圧力26.7Pa(0.2Tor)の減圧条件下で重縮合した。得られた共重合ポリエステルを重合装置よりストランド状で取り出し、直ちに水冷した後、ストランドカッターでカットした。得られ

たポリエステル系チップ（チップA）の固有粘度は0.70 dL/gであり、チップの平均長さは4.0mm、チップ横断面の平均長径は3.6mm、平均短径は2.8mmであった。

【0153】合成例2～4

合成例1と同様な方法により、表1に示すチップB～Gを得た。なお、表中、DMTはテレフタル酸成分を、EGはエチレングリコール成分を、BDはブタンジオール成分を、NPGはネオペンチルグリコール成分を、DEGはジエチレングリコール成分を示す。

【0154】また前記チップCに種々の粒径を有する無機滑材（粒径：0.007～5.8μm、シリカ粒子）

を添加してマスターバッチを調整した（無機滑剤含有量：0.7質量%）。前記マスターバッチは、無機滑材の粒径の点で複数種調整したが、いずれもチップCと樹脂成分及び形状が共通するため、チップC' と総称する。下記の実施例、比較例、及び参考例において、マスターバッチ（チップC'）の量を調節することによって、フィルムロール中の無機滑剤の量及び粒径を調製した。

【0155】各チップの特性をまとめると、下記表1の通りである。

【0156】

【表1】

表1

	ポリエステルの仕込み組成（モル%）					形状[平均値(mm)]			極限粘度(dL/g)	
	ジカルボン酸成分	ジオール成分				断面長径	断面短径	チップ長さ		
		DMT	EG	BD	NPG					
チップA	100	68	—	31	1	3.6	2.8	4.0	0.70	
チップB	100	68	—	31	1	2.9	2.4	2.2	0.70	
チップC及びC'	100	99	—	—	1	3.9	2.8	3.9	0.72	
チップD	100	—	100	—	—	3.7	2.9	3.9	1.20	
チップE	100	68	—	32	—	3.5	2.7	3.9	0.70	
チップF	100	100	—	—	—	3.7	2.6	3.7	1.20	
チップG	100	—	100	—	—	3.6	2.9	3.6	1.20	

【0157】なお上記表1中、極限粘度は以下のようにして求めた。すなわち、そもそも極限粘度は、チップ0.1gを精秤し、25mLのフェノール/テトラクロロエタン=3/2（質量比）の混合溶媒に溶解した後、オストワルド粘度計で30±0.1°Cで測定した。極限粘度[η]は、下式（Huggins式）によって求められる。

【0158】

【数2】

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

【0159】ここで、 η_{sp} ：比粘度、 t_0 ：オストワルド粘度計を用いた溶媒の落下時間、 t ：オストワルド粘度計を用いたチップ溶液の落下時間、 C ：チップ溶液の濃度である。なお、実際の測定では、Huggins式において $k=0.375$ とした下記近似式で極限粘度を算出した。

【0160】

【数3】

$$\eta_r = \eta_{sp} + 1 = \frac{t}{t_0}$$

$$[\eta] = \frac{1}{1.6} \left\{ (\eta_r - 1) + 3 \times \ln \eta_r \right\}$$

【0161】ここで、 η_r ：相対粘度である。

【0162】実施例1

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥した。チップA、チップC、チップC'及びチップDを単軸式押出機直上のホッパーに定量スクリューフィーダーを用いて連続的に別々に供給しながら、このホッパー内で各チップを混合した（チップA：6.6質量%、チップC及びC'の合計：9質量%、チップD：2.5質量%）。この混合チップを押出機を用いて温度280°Cで溶融押出しし、キャスティングロールで急冷して、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。なお前記ホッパーは、チップが約150kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は1時間当たり450kgである。また、ホッパー側壁の傾斜角は75°である。

【0163】前記未延伸フィルムを1000m以上に亘って連続的に延伸した。延伸では、温度100°Cで10秒間予熱した後、テンターを用いて温度80°Cで横方向に4.0倍延伸し、続いて温度80°Cで10秒間熱処理を行うことにより、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。熱収縮性フィルムを1000m連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度±0.6°C、延伸工程で平均温度±0.5°C、熱処理工程で平均温度±0.7°Cの範囲内であった。なおフィルムの表面温度は、赤外式の非接触表面温度計を用いて測定した（以下の実施例、比較例でも同じ）。得られたフィルムを幅500mm、長さ1000mにスリットして、3インチの紙管に巻き取り、熱収縮性フィルムロールを得た。

【0164】比較例1

チップが約400kg入る容量を有し、側壁の傾斜角が60°であるホッパーを直列に3個設置し、1段目のホッパーにおいて、チップB 6.5質量%、チップC及びC'の合計10質量%、及びチップD 2.5質量%を混合した後、2段目のホッパー、及び3段目のホッパーを経由して、前記混合チップを単軸式押出機直上のホッパーに供給する以外は、実施例1と同様にして、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを製造し、さらに実施例1と同様にして熱収縮性フィルムロールを製造した。

【0165】実施例2

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥した。チップA、チップC、チップC'、及びチップDを単軸式押出機直上のホッパーに定量スクリューフィーダーを用いて連続的に別々に供給しながら、このホッパー内で混合した（チップA：5.1質量%、チップC及びC'の

合計：2.3質量%、チップD：2.6質量%）。この混合チップを押出機を用いて温度280°Cで溶融押出しし、キャスティングロールで急冷して、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。なお前記ホッパーは、チップが約100kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は1時間当たり450kgである。また、ホッパー側壁の傾斜角は75°である。

【0166】前記未延伸フィルムを1000m以上に亘って連続的に延伸した。延伸では、温度105°Cで10秒間予熱した後、テンターを用いて温度75°Cで横方向に4.0倍延伸し、続いて温度75°Cで10秒間熱処理を行うことにより、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。熱収縮性フィルムを1000m連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度±0.6°C、延伸工程で平均温度±0.5°C、熱処理工程で平均温度±0.7°Cの範囲内であった。得られたフィルムを幅500mm、長さ1000mにスリットして、3インチの紙管に巻き取り、熱収縮性フィルムロールを得た。

【0167】比較例2

チップが約400kg入る容量を有し、側壁の傾斜角が60°であるホッパーを直列に3個設置し、1段目のホッパーにおいて、チップB 5.1質量%、チップC及びC'の合計2.3質量%、及びチップD 2.6質量%を混合した後、2段目のホッパー、及び3段目のホッパーを経由して、前記混合チップを単軸式押出機直上のホッパーに供給する以外は、比較例1と同様にして、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを製造し、さらに比較例1と同様にして熱収縮性フィルムロールを製造した。

【0168】参考例1

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥した。チップE、チップF、及びチップGを単軸式押出機直上のホッパーに定量スクリューフィーダーを用いて連続的に別々に供給しながら、このホッパー内で混合した（チップE：6.0質量%、チップF：2.5質量%、チップG：1.5質量%）。この混合チップを押出機を用いて温度280°Cで溶融押出しし、キャスティングロールで急冷して、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。なお前記ホッパーは、チップが約100kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は1時間当たり450kgである。また、ホッパー側壁の傾斜角は75°である。

【0169】前記未延伸フィルムを1000m以上に亘って連続的に延伸した。延伸では、温度105°Cで10秒間予熱した後、テンターを用いて温度78°Cで横方向に4.0倍延伸し、続いて温度80°Cで10秒間熱処理を行うことにより、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。熱収縮性フィルムを1000m連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度±0.5°C、延伸工程で平均温度±0.4°C、熱処理工程で平均温度±0.5°Cの範囲内であつ

た。得られたフィルムを幅500mm、長さ1000mにスリットして、3インチの紙管に巻き取り、熱収縮性フィルムロールを得た。

【0170】上記実施例、比較例、及び参考例におけるチップ配合比と、実施例、比較例、及び参考例で得られ

た熱収縮性フィルムロールの物性を下記表2~13に示す。

【0171】

【表2】

表2

		実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	参考例1
配合比 (質量%)	チップA	66	—	51	—	—
	チップB	—	65	—	51	—
	チップC及びC'の合計	9	10	23	23	—
	チップD	25	25	26	26	—
	チップE	—	—	—	—	60
	チップF	—	—	—	—	25
	チップG	—	—	—	—	15
無機 滑材	平均粒径(μm)	1.8	0.007	1.65	5.8	—
	含有量(質量%)	0.063	1.00	0.07	0.08	0
各配合チップの長径/最多チップの長径 (括弧内は100%からの差を示す)						
	チップA	100% (±0%)	—	100% (±0%)	—	—
	チップB	—	100% (±0%)	—	100% (±0%)	—
	チップC及びC'	108% (+8%)	134% (+34%)	108% (+8%)	134% (+34%)	—
	チップD	103% (+3%)	128% (+28%)	103% (+3%)	128% (+28%)	—
	チップE	—	—	—	—	100% (±0%)
	チップF	—	—	—	—	106% (+6%)
	チップG	—	—	—	—	103% (+3%)
各配合チップの短径/最多チップの短径 (括弧内は100%からの差を示す)						
	チップA	100% (±0%)	—	100% (±0%)	—	—
	チップB	—	100% (±0%)	—	100% (±0%)	—
	チップC及びC'	100% (±0%)	117% (+17%)	100% (±0%)	117% (+17%)	—
	チップD	104% (+4%)	121% (+21%)	101% (+1%)	121% (+21%)	—
	チップE	—	—	—	—	100% (±0%)
	チップF	—	—	—	—	96% (-4%)
	チップG	—	—	—	—	107% (+7%)
各配合チップのセル長/最多チップのヤル長 (括弧内は100%からの差を示す)						
	チップA	100% (±0%)	—	100% (±0%)	—	—
	チップB	—	100% (±0%)	—	100% (±0%)	—
	チップC及びC'	98% (-2%)	177% (+77%)	98% (-2%)	177% (+77%)	—
	チップD	98% (-2%)	177% (+77%)	98% (-2%)	177% (+77%)	—
	チップE	—	—	—	—	100% (±0%)
	チップF	—	—	—	—	95% (-5%)
	チップG	—	—	—	—	92% (-8%)

【表3】

【0172】

表3

	最多副次的 アルコール成分 の種類	最多副次的アルコール成分含有率(モル%)				
		平均値 (A)	最大値 (Bmax)	最小値 (Bmin)	Bmax-A	A-Bmin
実施例1	BD	25.0	25.8	24.3	0.8	0.7
比較例1	BD	25.0	27.4	22.7	2.4	2.3
実施例2	BD	26.0	26.7	25.3	0.7	0.7
比較例2	BD	26.0	28.5	23.7	2.5	2.3
参考例1	NPG	18.0	18.8	17.4	0.8	0.6

【0173】

【表4】

表4

	第2副次的 アルコール成分 の種類	第2副次的アルコール成分含有率(モル%)				
		平均値 (C)	最大値 (Dmax)	最小値 (Dmin)	Dmax-C	C-Dmin
実施例1	NPG	20.5	21.1	20.0	0.6	0.5
比較例1	NPG	20.2	22.3	18.0	2.1	2.2
実施例2	NPG	15.8	16.4	15.1	0.6	0.7
比較例2	NPG	15.8	18.1	13.5	2.3	2.3
参考例1	BD	13.7	14.4	13.1	0.7	0.6

【0174】

【表5】

表5

	溶剤接着強度(N/15mm)				
	平均値 (E)	最大値 (Fmax)	最小値 (Fmin)	Fmax-E	E-Fmin
実施例1	4.8	5.2	4.5	0.4	0.3
比較例1	4.7	6.8	2.4	2.1	2.3
実施例2	4.1	3.8	4.5	0.3	0.4
比較例2	4.3	6.2	2.1	1.9	2.2
参考例1	4.1	4.6	3.7	0.5	0.4

【0175】

【表6】

表6

	ガラス転移温度(℃)				
	平均値 (G)	最大値 (Hmax)	最小値 (Hmin)	Hmax-G	G-Hmin
実施例1	62	63	61	1	1
比較例1	62	65	57	5	3
実施例2	61	62	60	1	1
比較例2	61	65	56	5	4
参考例1	65	66	64	1	1

【0176】

【表7】

表7

	結晶化温度(℃)				
	平均値 (I)	最大値 (J _{max})	最小値 (J _{min})	J _{max} -I	I-J _{min}
実施例1	—	—	—	—	—
比較例1	—	—	—	—	—
実施例2	127	129	125	2	2
比較例2	126	131	121	4	6
参考例1	132	133	131	1	1

【0177】

【表8】

表8

	融解温度(℃)				
	平均値 (K)	最大値 (L _{max})	最小値 (L _{min})	L _{max} -K	K-L _{min}
実施例1	—	—	—	—	—
比較例1	—	—	—	—	—
実施例2	202	204	201	2	1
比較例2	201	205	206	4	6
参考例1	208	209	207	1	1

【0178】

【表9】

表9

	最大収縮方向の熱収縮率(%)				
	平均値 (M)	最大値 (N _{max})	最小値 (N _{min})	N _{max} -M	M-N _{min}
実施例1	71.0	71.6	70.5	0.6	0.5
比較例1	68.3	72.3	63.1	4.0	5.2
実施例2	69.1	69.7	68.5	0.6	0.6
比較例2	68.3	72.2	63.1	3.9	5.2
参考例1	53.5	54.6	52.7	1.1	0.8

【0179】

【表10】

表10

	最大熱収縮応力値(MPa)				
	平均値 (P)	最大値 (Q _{max})	最小値 (Q _{min})	Q _{max} -P	P-Q _{min}
実施例1	8.4	9.0	7.9	0.6	0.5
比較例1	8.3	9.4	7.5	1.1	0.8
実施例2	7.9	8.6	7.4	0.7	0.5
比較例2	7.7	8.9	6.8	1.2	0.9
参考例1	7.9	8.2	7.7	0.3	0.2

【0180】

【表11】

表11

	直交方向の熱収縮率(%)				
	平均値 (R)	最大値 (Smax)	最小値 (Smin)	Smax-R	R-Smin
実施例1	2.5	3.7	1.5	1.2	1.0
比較例1	2.4	4.4	0.3	2.0	2.1
実施例2	3.9	4.9	2.9	1.0	1.0
比較例2	3.8	5.8	1.7	2.0	2.1
参考例1	3.7	4.5	3.2	0.8	0.5

【0181】

【表12】

表12

	SΔa		SRz(μm)	
	最大値	最小値	最大値	最小値
実施例1	0.017	0.014	0.88	0.73
比較例1	0.007	0.005	0.53	0.40
実施例2	0.027	0.023	1.05	0.85
比較例2	0.037	0.032	1.65	1.53
参考例1	0.002	0.001	0.08	0.05

【0182】

【表13】

表13

収縮仕上がり性 (不良率%)	断続性 (不良率%)	ブロックギング発生率(%)			走行性	耐削れ性		
		フルラベル		部分ラベル 常温保管				
		フルラベル ホットウォーム保管	常温保管					
実施例1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5級		
比較例1	6.2	5.0	11.5	8.5	8.0	4~5級		
実施例2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4級		
比較例2	7.3	4.5	7.0	4.0	3.0	5級		
参考例1	0.2	0.5	3.5	0.0	0.0	1~2級		

【0183】表9より明らかなように、実施例1～2、比較例1～2、及び参考例1のフィルムロールは、いずれも最大収縮方向の熱収縮率が20%以上であり、熱収縮性を有しているといえる。

【0184】ここで実施例1～2及び参考例1のフィルムロールは、比較例1～2のフィルムロールに比べる

と、表2より明らかなように配合チップの形状が描っているため、表6より明らかなようにガラス転移温度がフィルムの長手方向で安定している。そのため裁断性に優れる（表13参照）。なお実施例1～2及び参考例1のフィルムロールは、最大収縮方向の熱収縮率も安定している（表9参照）。そのため収縮仕上がり性にも優れる（表13参照）。さらに実施例1～2及び参考例1のフィルムロールは、最多副次的アルコール成分の含有率、第2副次的アルコール成分の含有率、溶剤接着強度、結晶化温度、融解温度、最大熱収縮応力、及び直交方向の熱収縮率などの点でも安定している（表3～5、7～8、10参照）。

【0185】ところが参考例1のフィルムロールは、3次元表面粗さSRzが小さすぎて（表12参照）、フルラベルとしたときのホットウォーム保管時の耐ブロッキング性が悪く（表13参照）、また3次元表面粗さSΔaが小さすぎて（表12参照）、走行性（耐傷性）が悪い。なお比較例1のフィルムロールも、3次元表面粗さSRz及びSΔaが小さすぎ、フルラベルとしたときのホットウォーム保管時の耐ブロッキング性及び走行性（耐傷性）が悪く、比較例2のフィルムロールは、結晶化温度及び融解温度が不均一であるため（表7～8参照）、ホットウォーム保管時の耐ブロッキング性が悪く

（表13参照）、また3次元表面粗さSRzが大きすぎるために（表12参照）、耐削れ性が悪い（表13参照）。これらに対して、実施例1～2のフィルムロールは、適量の無機滑材を含有しているため（表2参照）、三次元表面粗さSΔa及びSRzが適切な範囲に制御されている（表12参照）。そのため、容器の側面全体にラベルとして被覆し（フルラベル）、ホットウォーム保管しても耐ブロッキング性に優れ、さらにはフィルムの走行性及び耐削れ性にも優れる（表13参照）。なお参考例1のフィルムロールであっても、部分ラベルとして使用する場合又は常温で保管する場合には、ボトル被覆後の耐ブロッキング性に問題はない。

【0186】

【発明の効果】本発明によれば、複数種のチップから製造された熱収縮性フィルムロールであっても、フィルムの流れ方向のガラス転移温度及び3次元表面粗さSRzが所定の範囲内に制御されているため、フィルムから加工したチューブを裁断する時の熱融着や裁断性低下を防止でき、さらには前記チューブを裁断したフルラベルを熱収縮によって容器に密着し、得られた製品を高温のままで梱包するときのフルラベル同士のブロッキングを防止することができる。このためフィルムロールの歩留まりを高めることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 武川 善紀

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 伊藤 勝也

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 米田 茂

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡
績株式会社本社内

(72)発明者 野瀬 克彦

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡
績株式会社本社内

Fターム(参考) 4F210 AA24 AE01 AG01 RA03 RC02

RG02 RG04 RG43